

новании полученной математической модели можно создать достоверный метод расчета влажностного режима ограждений.

1. Лыков А.В. Сушка в химической промышленности. – М.: Химия, 1970. – 432 с.
2. ГОСТ 12852.5 – 77 Бетон ячеистый. Метод определения коэффициента паропроницаемости. – М.: Изд-во стандартов, 1995. – 4 с.
3. Фокин К.Ф. Строительная теплотехника ограждающих частей здания. – М.: Стройиздат, 1973. – 287с.
4. Ушков Ф.В. Теплопередача ограждающих конструкций при фильтрации воздуха. – М.: Стройиздат, 1969. – 144 с.
5. Лыков А.В. Теоретические основы строительной теплофизики. – Минск: Изд-во АН БССР, 1961. – 520 с.
6. Гусев Н.М. Основы строительной физики / Под ред. Н.М.Гусева. – М.: Стройиздат, 1975. – 440 с.
7. Теория тепломассообмена. – М.: Высш. школа, 1979. – 496 с.

Получено 19.12.2005

УДК 541.64

Г.Ж.БАЙСАЛОВА, Г.К.БЕКТУРГАНОВА, кандидаты хим. наук,
Т.К.ДЖУМАДИЛОВ, А.Ш.ЧЕРДАБАЕВ, доктора хим. наук,
Е.А.БЕКТУРОВ

*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, г.Астана
(Республика Казахстан)*

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОАТОМОСОДЕРЖАЩИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Обсуждаются экспериментальные результаты исследования структуры комплексов гетероатомосодержащих макромолекул с низкомолекулярными солями.

Достаточно частый случай, когда малая молекула упаковывается совместно с полимерными молекулами, образуя правильную кристаллическую структуру [1]. Образование таких комплексов возможно только при определенном стехиометрическом соотношении между звеньями полимера и малыми молекулами. Заметим, что возможна следующая ситуация: промежуточная фаза существует в каком-то концентрационном интервале, а стехиометрическое отношение – число звеньев на молекулу низкомолекулярного соединения остается неизменным. Такое положение может возникнуть, если при изменении состава будет меняться процент кристалличности.

В последние годы возрастает интерес к исследованию взаимодействий низкомолекулярных солей с полимерами, содержащих в основной и боковой цепях различные гетероатомы. Значительная часть этих исследований была направлена на изучение взаимодействия молекулярных комплексов полиэтиленгликоля. Комплексообразование между нейтральными молекулами и ионами металлов играет значительную

роль в селективном переносе и сорбции, десорбции ионов металлов через мембрану и солюбизации неорганических солей в органических растворителях [2], при получении нанесенных и иммобилизованных катализаторов, а также в биологических энзимных системах [3].

Продукты этих взаимодействий являются ионными проводниками [4] и представляют интерес в качестве твердых электролитов в твердотельных батареях, топливных ячейках и новых химических регистрирующих устройствах [5]. Эксплуатация ионных проводников на основе полимерных материалов имеет ряд преимуществ перед другими твердыми электролитами. Они технологичны и легко перерабатываются в тонкие и гибкие пленки приобретая любую форму.

1. Система поливинилацетат (ПВА) – $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

В работе [6] изучена проводимость комплекса поливинилацетата ($M. m. = 1,5 \cdot 10^6$) и $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Для ячейки катода, конструированной с использованием чистого ПВА вместо ПВА – $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (8:1), напряжение не обнаружено. Исследованы также [7] свойства полимерного электролита, полученного на основе смеси полиэтиленадипината (ПЭА) и поливинилацетата (ПВА) с $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Показано, что основные свойства этих комплексов не отличаются от свойств комплексов ПЭО.

Для исследования взаимодействия двухкомпонентной системы на основе поливинилацетата были приготовлены образцы из раствора метанола при соотношении компонентов ПВА : $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 = 8 : 1$.

Как показывают рентгеновские данные, исходная соль имеет дифракционную картину кристаллического вещества ($d = 8,42; 4,27; 2,94 \text{ \AA}$). Дифракция от ПВА указывает на аморфную структуру полимера (максимумы аморфного гало $4,00$ и $6,07 \text{ \AA}$). Продукт взаимодействия поливинилацетата и тетрафенилбората натрия имеет аморфное строение ($d = 5,04; 7,37 \text{ \AA}$) и указывает на полное отсутствие кристаллической соли $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.

Необходимо отметить, что при взаимодействии компонентов не сохраняются признаки, как соли, так и полимера. Такое, возможно, связано с неограниченной взаимной растворимостью компонентов полимер-соль с образованием комплексного сплава.

2. Система поли-4-винилпиридин – $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

Как и в предыдущей системе (ПВА – $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) продукт взаимодействия поли-4-винилпиридина с солью имеет аморфное строение. Возможно, взаимная неорганическая растворимость системы полимер-соль с образованием комплексного сплава.

3. Поли-2-винилпиридин (П2ВП) – иодистый натрий (NaI)

В работе [8] изучены свойства электропроводности пленок систе-

мы поли-2-винилпиридин – NaI в зависимости от температуры и концентрации иода. Проводимость возрастала на несколько порядков. Методами УФ и ИК – спектроскопии изучен растворимый полимерный комплекс пиридина с иодом [9], в [10] температурная зависимость удельного сопротивления поли-2-винилпиридина с низким содержанием галоида. Исследовано [11] влияние природы мономерных звеньев на электропроводность комплексов различных поливинилпиридинов с иодом. Показано, что исходный комплекс поли-2-винилпиридина может быть использован для создания катодного материала. Измерена [12] электропроводность комплекса поли-2-винилпиридин – иод в зависимости от температуры, состава комплекса и молекулярной массы П2ВП. Проведен термический анализ смесей полимера с иодом. Оптимальный состав электропроводящего материала П2ВП / NaI = 3:7 и 2:8, где минимум температуры плавления коррелирует с максимумом электропроводности.

Для исследования были приготовлены образцы поли-2-винилпиридина с различными содержаниями иодистого натрия и полученные дифрактограммы показывают, что исходный полимер П2ВП аморфный и дифрактограмма состоит из двух составляющих аморфного гало ($d = 6,07; 4,48 \text{ \AA}$). При наличии в системе NaI дифрактограмма содержит только один максимум с $d = 6,33$. Такое изменение на дифрактограмме показывает, что исходная полимерная матрица сильно разрушается и кристаллический низкомолекулярный компонент образует твердый раствор в матрице полимера.

Дальнейшее увеличение количества NaI (П2ВП:NaI от 9:1 до 7:3) углубляет процесс разрушения полимерной матрицы, на что указывает уменьшение интенсивности и увеличение полуширины аморфного гало. Также происходит изменение максимума аморфного гало (от 6,33 до 6,71 \AA), характеризующееся средним расстоянием между макромолекулами.

Таким образом, иодистый натрий образует раствор внедрения в поли-2-винилпиридине. В комплексном сплаве не сохраняются признаки исходного полимера, что указывает на возможность неограниченной взаимной растворимости компонентов.

4. Комплексы поли-2-винилпиридина с солями щелочноземельных металлов

Рентгеновские данные твердых комплексов поли-2-винилпиридина с солями щелочноземельных металлов (CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) состава 1:1 (полимер: соль) указывают на образование различной структуры в зависимости от природы солей [13]. Дифракционные рефлексы свидетельствуют, что исходный полимер П2ВП

обладает аморфной структурой с аморфным гало при $d = 4,49$ А. В системе $\text{П2ВР} - \text{BaCl}_2$ образуется кристаллический комплекс. В рентгеновских спектрах этой системы присутствуют некоторые рефлексы хлорида бария с набором межплоскостных расстояний ($d = 4,0; 3,06; 2,90; 2,46; 2,33; 2,27; 2,02; 1,99; 1,60; 1,50; 1,45; 1,41; 1,32$ А), интенсивность которых, в основном, не соответствует интенсивности рефлексов солей, и имеются новые полосы ($d = 8,93; 7,67; 5,57; 4,49; 1,83; 1,39$ А), не относящиеся к исходным компонентам. Последние указывают на образование нового комплексного соединения полимер-соль. В системах $\text{П2ВР} - \text{CaCl}_2$, $\text{П2ВР} - \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{П2ВР} - \text{SrCl}_2$ формируются комплексы, состоящие из кристаллических и аморфных областей.

Для системы $\text{П2ВР} - \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ новые полосы кристаллической области появляются при межплоскостных расстояниях с $d = 8,16; 7,79; 1,37; 1,32$ А. Полосы комплекса при $d = 4,17; 3,89; 3,53; 2,64; 2,56; 2,30; 1,952; 1,85; 1,76$ А отличаются от полос перхлората магния интенсивностью. Максимум аморфного гало соответствует значению межплоскостного расстояния $d = 4,55$ А.

5. *Полиэтиленмин – (ПЭИ) – тетрафенилборат натрия* $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

Известно [14, 15], наличие аминогрупп в ПЭИ, аналогично оксиэтиленовым звеньям полиэтиленгликоля (ПЭГ), позволяет предположить возможность взаимодействия с солями щелочных и щелочноземельных металлов.

Для эксперимента был использован линейный ПЭИ с молекулярной массой $1,5 \cdot 10^4$. Твердые комплексы с $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ получены при мольном соотношении – полимер : соль = 8 : 1 из метанола.

Полученные дифрактограммы свидетельствуют, что исходный полимер является кристаллическим веществом с $d = 4,34; 3,71; 3,25$ А. Дифрактограмма, полученная от продукта взаимодействия показывает на его аморфное строение. На дифрактограмме наблюдается два максимума аморфного гало с $d = 7,14; 4,33$ А.

Эти максимумы указывают, что в аморфизованной системе сохраняются признаки структуры исходных компонентов:

- 4,33 А напротив 4,37 А для полимера,
- 7,14 А напротив 7,26 А для соли.

Таким образом, в системе ПЭИ – $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ наблюдается взаимодействие компонентов и образование молекулярного сплава при сохранении признаков структуры как полимеров, так и соли, что указывает на возможную ограниченную растворимость компонентов.

Основные выводы

1. Исследованы процессы взаимодействия поливинилацетата, поливинил-пиридина, полиэтиленimina и сополимера оксиэтилена с пропиленоксидом с различными низкомолекулярными веществами.

2. Показано, что в системах ПВА – $\text{NaV}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, П2ВП – NaI и П4ВП – $\text{NaV}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ образуются молекулярные комплексы-сплавы без сохранения признаков структуры компонентов, а в системе ПЭИ – $\text{NaV}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ при сохранении признаков структуры исходных материалов.

3. Изучением взаимодействия сополимера (этиленоксида с пропиленоксидом) с солями натрия (NaBr , NaClO_4 , NaBF_4 , NaI) обнаружены высококристаллические и частично кристаллические молекулярные комплексы, отличающиеся матрицей их образования.

1. Бектуров Е. А., Легкунец Р. Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. – Алма-Ата, 1983. – 208 с.

2. Yanadida Sh., Takagahi K., Okahaza M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. V50. №6. – P.1986.

3. Toke L., Szado G.T., Asanyosi K. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1979. v.100. – P.257.

4. Solid Electrolytes, N.Y., P.P.1980.Ed.: P. Hagenmuller, W.V.Cool.

5. Morimoto K. // Kobunshi High Polym. Jap. 1984. V.33. №11. – P.818.

6. Wintezsgill N.C. // J. Electrochem. Soc. 1984. V.131. №9. – P.2209.

7. Armstrong R.D. // Electrochem. Acta. 1984. V.29. №10. – P.1443.

8. Andenaert M. // Solid State Commun. 1979. V.30. №9. – P.797-799.

9. Матнищян А.А. и др. // Арм. хим. журн. – 1958. – Т.38, №11. – С.728-729.

10. Герасимов С.Б., Иохин Б.С. // Журн. физ. хим. – 1985. – Т.59, №9. – С.2336-2338.

11. Уставщиков О.Б. и др. // Основной органический синтез и нефтехимия. – Ярославль, 1985. – №21. – С.77-79.

12. Уставщиков О.Б. и др. // Основной органический синтез и нефтехимия. – Ярославль, 1984. – №20. – С.73-77.

13. Байсалова Г.Ж. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата хим. наук. – Алматы, 1998. – С.14-15.

14. Патент США №4576882.

15. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е. и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1987. – Т.А29. – С.169.

Получено 08.12.2005